

PCT/JP 99/02183

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EU

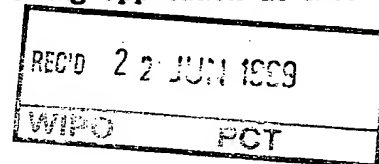
23.04.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて #7
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 5月 1日



出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第122384号

出 願 人
Applicant(s):

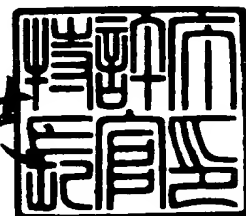
ダイキン工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3035361

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-10771

【提出日】 平成10年 5月 1日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 C08F214/26

【発明の名称】 官能基含有含フッ素共重合体

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 津田 暢彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 北原 隆宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 岩切 龍治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 長門 大

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 深川 亮一

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 官能基含有含フッ素共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 官能基を有する炭化水素系ビニル化合物単位およびテトラフルオロエチレン単位を含有し、フッ素含有量が 1 0 重量%以上であり、テトラヒドロフランに実質的に溶解しないことを特徴とする官能基含有含フッ素共重合体。

【請求項 2】 融点範囲が 1 6 0℃以下である請求項 1 記載の官能基含有含フッ素共重合体。

【請求項 3】 テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびエチレン単位を必須として含む請求項 1 記載の官能基含有含フッ素共重合体。

【請求項 4】 炭化水素系ビニル化合物単位が、ヒドロキシブチルビニルエーテル単位またはグリシジルビニルエーテル単位である請求項 1 記載の官能基含有含フッ素共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は官能基を含有する含フッ素共重合体に関する。さらに、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐候性、耐汚染性、密着性などに優れた積層用フィルム、共押出し積層チューブ用途などに好適に使用できる含フッ素共重合体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

炭化水素系の官能基を有するビニル系単量体単位を含有する含フッ素共重合体は特開平 1 - 1 0 3 6 7 0 号、特開平 8 - 4 1 1 3 1 号などの各公報で知られており、硬化剤と併用することにより架橋型の塗料用樹脂として有用であることが知られている。またフッ素系のビニル系単量体を含有する含フッ素共重合体としてパーフルオロブテン酸やフッ素系の官能基を有するビニルエーテルを共重合した含フッ素共重合体が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところが炭化水素系の官能基を有するビニル系単量体単位を有する含フッ素共重合体で、実質的にテトラヒドロフラン（THF）に不溶の含フッ素樹脂は知られていない。THF可溶の樹脂であれば、耐溶剤性を実現するためには、架橋構造を形成しうる硬化剤の併用が必須であったが、成形用材料として考えたばあいには、硬化剤の併用は成形と硬化反応を非常に狭い温度範囲で制御する必要があり、実質的に熱成形が非常に困難であった。

【0004】

また、フッ素系の官能基を有する単量体は、テトラフルオロエチレン（TFE）などのフルオロオレフィンとの反応性がよいためエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（ビニルエーテル）共重合体（PFA）などのTHF不溶性の溶融成形が可能な樹脂に官能基を導入することができるが、単量体の製造プロセスが多段階にわたり経済的に不利である。

【0005】

本発明者らは、官能基を有する炭化水素系ビニル化合物単量体、特に官能基含有ビニルエーテル単量体が特定組成範囲のTFE単位を有する共重合体に反応し、THF不溶性の樹脂を製造しうることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、官能基を有する炭化水素系ビニル単位およびTFE単位を含有し、フッ素含有量が10重量%以上であり、THFに実質的に溶解しないことを特徴とする官能基含有含フッ素共重合体に関する。

【0007】

官能基を有する炭化水素系ビニル化合物単位およびTFE単位を含有する樹脂としては、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、エチレン（ET）およびこれらと共重合可能な官能基含有炭化水素系ビ

ニルエーテル単量体が好ましい。

【0008】

好ましい官能基を有する炭化水素系ビニル化合物としては官能基含有ビニルエーテルがあげられ、特にヒドロキシル基またはエポキシ基を含有する単量体がある。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の含フッ素共重合体について説明する。

【0010】

本発明の含フッ素共重合体は、つぎの(1)～(4)の特性を有するものである。

【0011】

(1) TFE単位を有する。

TFE単位を有することにより耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐候性、耐汚染性に優れた樹脂がえられる。TFE単位は共重合体中に5モル%以上、特に10～95モル%含まれていることが好ましい。

【0012】

(2) フッ素含有量が10重量%以上である。

TFEおよび／または他の含フッ素単量体に由来するフッ素含有量であり、前記(1)の理由と同じ理由から10重量%以上、好ましくは20～75重量%である。

【0013】

他の含フッ素単量体としては、たとえばヘキサフルオロプロペン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどがあげられる。これらの他の含フッ素単量体単位は任意単位であり、その含有量は30モル%以下、通常0～10モル%である。

【0014】

(3) THFに実質的に溶解しない。

THFに溶解しないことは、耐溶剤性に優れるということである。公知のTH

Fに溶解する樹脂では、耐溶剤性を実現するために架橋構造をとりうる硬化剤の併用が必須であったが、成形用材料として考えたばあいには、硬化剤の併用は成形と硬化反応を非常に狭い温度範囲で制御する必要があり、実質的に熱成形が非常に困難であった。

【0015】

実質的に溶解しないとは、THFに0.5重量%未満の濃度で溶解するばあいも含む。実質的にTHF溶液中での樹脂の固有粘度 $[\eta]$ を測定するばあいには、0.5重量%程度以上の溶解度がなければ信頼できる固有粘度 $[\eta]$ を測定することはできないからである。

【0016】

(4) 官能基を有する炭化水素系ビニル化合物単位、好ましくは官能基を有する炭化水素系ビニルエーテル単位を有する。

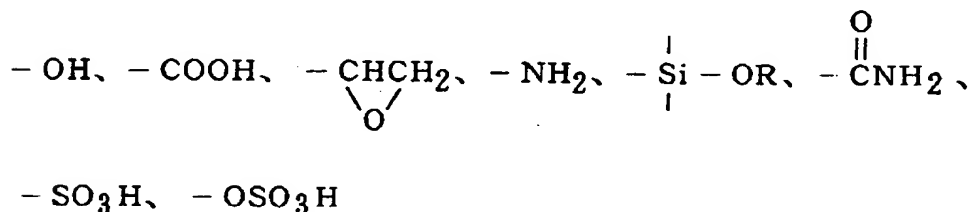
官能基は含フッ素共重合体に硬化部位を与え、硬化剤と反応して熱硬化したフィルムを与えるという作用のほかに、種々の基材への密着性を上げるという作用を有する。さらにこれらの官能基と反応性を有する部位を有する樹脂と積層、共押出しすることにより界面の接着性が向上する。

【0017】

本発明において官能基としては、たとえば化学式群(i)：

【0018】

【化1】



【0019】

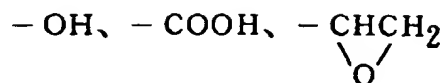
(式中、Rは炭素数1～3のアルキル基)のような官能基があげられる。

【0020】

前記官能基のうちでも、化学式群(ii)：

【0021】

【化2】



【0022】

が好ましい。

【0023】

本発明において官能基を有する炭化水素系ビニルエーテル単位としては、たとえばヒドロキシル基含有ビニルエーテル、エポキシ（グリシジル）基含有ビニルエーテル単位などがあげられる。

【0024】

かかる官能基を導入しうる単量体としては、ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）、アリルアルコールなどのヒドロキシル基含有単量体；グリシジルビニルエーテル（GVE）などのエポキシ（グリシジル）基含有単量体などが例示される。

【0025】

これらのうちフルオロオレフィンとの反応性の点からHBVE、GVEなどの官能基を有する炭化水素系ビニルエーテル単量体が好ましい。

【0026】

官能基は硬化剤を使用したときの硬化性、密着性の観点から、その量は官能基の反応性、硬化剤の種類によって変化するが、含フッ素共重合体全体で酸価が1～300mg KOH/g、または水酸基価が1～200mg KOH/g、またはエポキシ当量が5～15000当量であることが好ましい。

【0027】

以上の点から官能基を与える単位は、含フッ素共重合体の0.1～30モル%、特に1～20モル%の範囲内で選定すればよい。

【0028】

官能基を有する含フッ素共重合体は前記各単量体を共重合することによってえ

られる。重合法は乳化重合、懸濁重合、溶液重合などの通常の重合法でよい。また、共重合体に官能基を有する単量体をグラフト重合してもよい。

【0029】

さらに本樹脂は、DSCによって測定した融点の範囲が160℃以下であることが好ましい。融点が160℃を超えると、たとえば粉体塗料としたときの焼付けの際にフロー性が低下し、柚肌などの塗膜外観不良が生じる。

【0030】

本樹脂をフィルム用途に使用するばあいは、230℃、2.1kg荷重におけるMFRが1～100g/10分の範囲にあることが好ましい。

【0031】

また、パイプなどのライニング、エンジニアリングプラスチックとの共押出しなどの用途のばあいには、160℃、2.1kg荷重におけるMFRが1～100g/10分の範囲にあることが好ましい。

【0032】

本発明の官能基含有含フッ素共重合体としては、たとえばつぎの単量体の組合せのうち前記の要件(1)～(4)を満たすものがあげられる。ただし、これらの組合せに限られるものではない。

【0033】

- | | |
|-------------------------------------|----------|
| (I) ①パーフルオロオレフィン | 5モル%以上 |
| ②他の含フッ素単量体 | 0～95モル% |
| ③他の非フッ素単量体 | 0～95モル% |
| ④官能基含有炭化水素系ビニルエーテル単量体 | 0.1モル%以上 |
| (II) ①TFE、HFPの少なくとも1種 | 5モル%以上 |
| ②他の含フッ素単量体 | 0～95モル% |
| ③非フッ素オレフィン類 | 0～95モル% |
| ④前記化学式群(i)の官能基含有炭化水素系
ビニルエーテル単量体 | 0.1モル%以上 |
| (III) ①TFE、HFPの少なくとも1種 | 10モル%以上 |
| ②他の含フッ素単量体 | 0～20モル% |

③非フッ素オレフィン類	10～70モル%
④前記化学式群(i)の官能基含有炭化水素系 ビニルエーテル単量体	0.1モル%以上
(IV) ①TFE、HFPの少なくとも1種	20モル%以上
②他のフッ素単量体	0～5モル%
③エチレン(ET)	20～50モル%
④前記化学式群(ii)の官能基含有炭化水素系 ビニルエーテル単量体	0.1モル%以上

より具体的には、つぎの共重合体があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

TFE/HFP/ET/HBVE共重合体(モル比。25～40/10～20/35～48/0.1～10)、TFE/HFP/ET/GVE共重合体(モル比。25～40/10～20/35～48/0.1～10)。

【0035】

本発明において、官能基と反応可能な硬化剤を併用することも可能であり、架橋によってえられるフィルムの硬度、応力変形などを改善することができる。

【0036】

使用可能な硬化剤としては、たとえば脂環式エポキシ樹脂、GMAアクリル、アクリファティックオキシラン、トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)、テレフタル酸ジグリシジル、パラオキシ安息香酸ジグリシジル、スピログリコールジグリシジルエーテル、ヒダントイン化合物などのエポキシまたはグリシジル化合物；イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはこれらの二量体、アルコール変性ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化剤(たとえばε-カプロラクタム、フェノール、ベンジルアルコール、メチルエチルケトキシムなど)でブロックしたブロックイソシアネート類；βヒドロキシアシルアミドなどの多塩基酸の硬化剤；フマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸(

DDA) などの脂肪族二塩基酸や無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物などの多価カルボン酸；テトラメトキシメチルグリコールウリル、イソシアネート変性シランカップリング剤、その他特公平6-104792号公報、特開平7-188587号公報、特開平1-103670号公報に記載されている硬化剤などが幅広く使用できる。

【0037】

これらのうち、官能基含有含フッ素共重合体中の架橋性官能基との組合せで特に相溶性の点から好ましいものはつぎのとおりである。

【0038】

(1) 官能基：ヒドロキシル基

硬化剤：ブロックイソシアネート、ポリウレトジオン

(2) 官能基：カルボキシル基

硬化剤：トリグリシジルイソシアヌレート、 β ヒドロキシアルキルアミド、GMAアクリル

(3) 官能基：グリシジル基

硬化剤：脂肪族二塩基酸

【0039】

硬化剤の使用量は含フッ素共重合体に含まれる官能基量に対して0.1～1.2当量、特に0.5～1.0当量とするのが好ましい。

【0040】

硬化剤に加えて硬化触媒を配合してもよい。硬化触媒としては、たとえばテトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムヨードなどの4級アンモニウム塩；エチルトリフェニルホスホニウムアセテートなどの4級ホスホニウム塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸第一錫などの有機錫化合物；メチルトリルスルホンイミド、メタンスルホン酸錫などがあげられる。硬化触媒は官能基含有含フッ素共重合体100部に対し0.1～3部程度配合すればよい。

【0041】

本発明の該含フッ素共重合体は基材への密着性にも優れている。基材としては、たとえばステンレススチール、アルミニウム、鋼板、亜鉛処理鋼板など各種金属のほか、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性エンジニアリングプラスチックなどもあげられる。

【0042】

また、本発明の含フッ素共重合体はフィルムで種々の用途に用いられ、土木建築資材、電気通信機器、車両、道路資材、水道およびガス資材、金属製品、家庭用品、機械、工具、計器、医療、保安器具、農業資材、船舶、スポーツレジャー用品などの用途が例示されるが、これらに限られるものではない。

【0043】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0044】

実施例 1

内容量 4 リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 1000 ml、炭酸カリウム 1 g を入れ、チッ素圧入、脱気を繰返し、溶存酸素を除去したのち、クロロフルオロエタン (HCFC-141b) 550 g とヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) 7.2 g、ヘキサフルオロプロペン (HFP) 650 g を順次仕込んだ。テトラフルオロエチレン (TFE) / エチレン (ET) の 82 / 18 モル% 比の混合モノマーにより、35℃ で 12 kgf / cm² まで加圧した。つぎにシクロヘキサン 1 g、イソブチリルパーオキシドのフロン 225 の 25% 溶液 48 g を仕込み、槽内圧力が 12 kgf / cm² で一定となるようにテトラフルオロエチレン (TFE) / エチレン (ET) / ヘキサフルオロプロペンの 37 / 43 / 20 モル% 比の混合モノマーを連続供給し、反応開始から 3 時間ごとにイソブチリルパーオキシドのフロン 225 の 25% 溶液 8 g を 3 回追加しながら 12 時間反応を行なったのち、槽内を常温、常圧に戻し、反応の終了と

した。えられた固形分を洗淨脱水後、80℃で真空乾燥しTFE/HFP/ET/HBVE共重合体（白色パウダー）183gをえた。この含フッ素共重合体のポリマー組成、融点（ T_m ）、MFR、THF溶解性を以下に示す方法で測定した。

【0045】

融点：Thermal analysis System（パーキンエルマー社製）を用い、10mgのVdF系重合体を-25～200℃の温度範囲で昇温スピード10℃/分で熱収支を測定し、ピークトップを融点とした。

【0046】

MFR：160℃、2.1kg荷重、10分間および230℃、2.1kg荷重、10分間の条件で測定した。

【0047】

THF溶解性：10mlのTHFに室温で0.5gの粉末状の樹脂を入れ、72時間放置後、溶解状態を目視で観察した。

【0048】

結果を表1に示す。

【0049】

実施例2～3

実施例1において、モノマー組成、シクロヘキサン量、重合時間を表1に示すように変えたこと以外は実施例1と同様に重合を行ない、えられた含フッ素共重合体について、実施例1と同様の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

表 1

官能基含有含フッ素共重合体		実 施 例		
		1	2	3
モノマー組成	TFE/ET (モル%比)	82/18	82/18	82/18
	HFP (g)	794	794	794
	HBVE (g)	21	—	21
	GVE (g)	—	21	—
シクロヘキサン量 (g)		1	1	0.5
重合時間 (hr)		12	12	7
得量 (g)		183	198	167
ポリマー組成 (モル%)	TFE	31	34	33
	HFP	21	17	17
	ET	48	44	45
	HBVE	3	—	4
	GVE	—	5	—
融点 (°C)		153	157	158
MFR (g/10分) 230 °C		77	65	96
(g/10分) 160 °C		14	8	39
THF 溶解性		不溶	不溶	不溶

【0051】

【発明の効果】

本発明の官能基含有含フッ素共重合体は、基材への密着性や共押出し性に優れ、また架橋も容易に行なうことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材への密着性に優れ、架橋も容易に行なうことのできる含フッ素共重合体を提供する。

【解決手段】 官能基含有炭化水素系ビニルエーテル単位とテトラフルオロエチレン単位とを含み、フッ素含有量が10重量%以上であり、テトラヒドロフランに実質的に溶解しない官能基含有含フッ素共重合体。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100065226

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町 2 丁目 2 番 2 2 号 NSビル 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町 2-2-22 NSビル 7 階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 佐木 啓二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社

